

Aditivi za polimere mogu se usporediti s lijekovima. Otrovnosti su, ali liječe. Sve ovisi o vrsti, koncentraciji i otrovnosti. Svaki ima i životni ciklus. Traju dok se ne pronađe djelotvorniji ili manje škodljiv. Zabrana uporabe DBDE-a u EU sigurno je ispravna i potrebna. Njihov životni ciklus, međutim, trajao je oko 30 godina. Bili su vrlo djelotvorni i najbolji. Spasili su mnogo ljudskih života i materijalnih dobara.

Bromirana usporavala gorenja u plastici

U posljednje se vrijeme u našem tisku pojavljuju manji članci ili mišljenja u kojima se pretežno negativno opisuju polimerni materijali, posebice plastični proizvodi. Navodim dva nova primjera. U *Večernjem listu* objavljen je članak *Reciklaža pa zabrana PVC vrećica*, u kojem se navodi da naše Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva organizira prikupljanje, a s vremenom možda uvede i potpunu zabranu uporabe plastičnih vrećica. U *Glasi koncila* (11. svibnja 2008.) objavljen je članak *Zabrana bromiranih aditiva u plastici*, u kojem se opširno izvješćuje o odluci *Europskog suda pravde* kojom se zabranjuje uporaba dekabromdifenil etera u proizvodnji električnih i elektroničkih uređaja i opreme.

Staro je pravilo da je uvijek potrebno razmotriti i prikazati cjelinu pojave, djela ili problema, a isticanje samo nedostataka dovodi do neobjektivne, nepotpune i krive obavijesti. Nije mi, međutim, namjera negiranje sadržaja i urednika članaka ili obrana PVC-a i uporabe bromiranih spojeva za smanjenje gorivosti nekih polimernih materijala, već upozoriti cjelovitije na njihovu primjenu. Za čitatelje ukratko navodim nekoliko važnih podataka o polimernim materijalima i njihovim dodatcima, posebice o bromiranim usporavala gorenja. Opisuju se i neke činjenice o tim materijalima koje su dobro poznate većini članova *Društva za plastiku i gumu* i čitatelja časopisa *Polimeri*, ali nisu poznate i široj javnosti.

Polimerni materijali pripadaju skupini najvažnijih tehničkih materijala današnjice, a najvažniji su plastični materijali, kaučuk i guma te sintetička vlakna. U drugoj polovini 20. stoljeća osnovno obilježje bilo je praktički stalan i velik rast proizvodnje. Njihova je potrošnja 2006. godine bila 245 milijuna tona, udvostručena je posljednjih desetak godina, a predviđa se da će u sljedećih dvadesetak godina porasti na pet stotina milijuna tona.

Ti se materijali mogu upotrebljavati u mnogim područjima koja su se dugo smatrala rezerviranim za ostale klasične materijale kao što su to metali, drvo, keramika, staklo ili prirodna vlakna, a u mnogim slučajevima i kao jedinstveno rješenje. Primjer su gumeni pneumatski ili materijali za mikrotehniku. Općenito, uporaba polimernih materijala postala je vrlo važna ili pretežna u područjima ambalaže, elektroindustrije i elektroničke industrije, u kemijskoj industriji, brodogradnji, transportu, zrakoplovnoj industriji, građevinarstvu, poljoprivredi i širo-

koj potrošnji. Tomu treba dodati primjene u medicini (usadci), športu, hidrometalurgiji, u iskorištavanju solarne energije i slično. Drugim riječima, u gotovo svim područjima ljudske materijalne djelatnosti.

Sintetički polimerni materijali proizvode se od monomera dobivenih petrokemijskim procesima pretežno od nafte i zemnog plina kao temeljnih sirovina i znatno povećavaju višak vrijednosti u usporedbi s uporabom tih sirovina za dobivanje energenata.

Danas se proizvodi više od 50 različitih osnovnih vrsta plastičnih materijala, a glavninu, blizu 80 %, čini pet tzv. širokoprimjenjivih plastomera: polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD), zatim polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS) te poli(etilen-tereftalat) (PET). Najviše je različitih tipova PE-a (38 %), PP-a (25 %) te PVC-a (20 %). U manjem obujmu proizvode se politetrafluoretilen, poliamidi, poliuretani, fenol formaldehidni polimeri, akrilatni polimeri, poli(vinil-acetat), polibutadien, polisiloksani, epoksidni polimeri i dr.

Također, razvoj je usmjeren i na dobivanje novih polimernih materijala s novim svojstvima i novim područjima primjene, posebice toplinski postojani, kapljevit polimerni kristali, električni vodljivi polimeri, hibridni organski/anorganski materijali, nanokompoziti, dendrimeri, kao i tzv. *inteligentni* polimerni materijali.

Nedavno su objavljeni podatci prema kojima su potencijalna svojstva polimernih materijala u primjeni iskorištena samo nekoliko posto, za razliku od klasičnih materijala čija je primjenska iskoristivost 83 – 90 %. Oko 20 % polimernih materijala nije moguće zamijeniti nekim drugim postojećim materijalima. Stoga se sa sigurnošću može tvrditi da će se polimerni materijali primjenjivati u sve brojnijim, pretežito novim područjima ljudske djelatnosti.

O primjeni i ekologiji poli(vinil-klorida) bilo je dosta govora u časopisu *Polimeri* i drugdje (I. Čatić, A. Švob), a ovdje će biti prikazani najvažniji dodatci polimernim materijalima za smanjenje njihove gorivosti, posebice na temelju organskih bromiranih spojeva.

Budući da su polimeri pretežno organske tvari, zagrijavanjem pri temperaturama višima od 300 °C podložni su nagloj razgradnji uz nastajanje niskomolekulnih plinovitih i kapljevitih spojeva, često vrlo zapaljivih, a kod nekih materijala korozivnih i toksičnih. Takvo ponašanje većinu polimera svrstava

u zapaljive materijale i ograničava im primjenu u mnogim područjima, ponajprije u građevinarstvu, zrakoplovnoj industriji, brodogradnji, proizvodnji kabela, u električnim i elektroničkim uređajima, uključivo televizore, računala, telefone i sl.

Smanjenje gorivosti polimernih materijala postiže se ugradnjom određenih aditiva, kemijskih spojeva koji znatno smanjuju njihovu zapaljivost i gorivost, tzv. *usporavala gorenja*, koja se još nazivaju i retardatorima ili inhibitorima. Mehanizam njihova djelovanja je složen, ali im je zajedničko da kemijskim ili fizikalnim djelovanjem zaustavljaju, prekidaju neku od elementarnih reakcija u kružnom tijeku procesa gorenja. Dva su postupka ugradnje aditiva, usporavala gorenja: fizikalno miješanje aditiva i polimera i kemijska ugradnja funkcionalnih monomera sa svojstvima usporavala gorenja. Manji broj polimernih materijala, tzv. toplinski postojanih polimera posjeduje inherentno svojstvo smanjene gorivosti.

Većinom se upotrebljava prvi postupak jer je ekonomski isplativiji i tehnologijski lakše provodljiv. Nedostatci te metode su brojni, a najvažniji su slaba mješljivost (kompatibilnost), odvajanje s površine materijala (e. *leaching*), smanjenje mehaničkih svojstava, slabija vizualna privlačnost. Preinaka većine polimernih materijala ugradnjom monomera sa svojstvima usporavala gorenja, reakcijama kopolimerizacije, sve više postaje temeljna metoda u istraživanjima i razvoju tih materijala.

U današnje vrijeme poznato je oko 175 vrsta polimernih usporavala gorenja, a najvažniji su halogenirani organski spojevi, fosforovi, dušikovi (melamin) i borovi spojevi, a zatim anorganski hidroksidi, najviše kalcijev i magnezijev hidroksid, te u posljednje vrijeme i polimerni nanokompoziti na temelju alumosilikata i montmorilonita. Također, određene smjese polihidroksidnih spojeva i anorganskih, kao i organofosforovih spojeva pri uvjetima gorenja stvaraju karboniziran, pjenasti površinski sloj i na taj način smanjuju gorivost temeljnom polimeru (e. *intumescent*).

Nažalost, ne postoje idealne kemijske tvari sa svojstvima usporavala gorenja bez po-pratnoga štetnog djelovanja.

Organski halogeni spojevi najpoznatija su i najviše upotrebljavana sredstva za smanjenje gorivosti većine plastomernih materijala, a najdjelotvorniji su i najviše se upotrebljavaju organski bromirani spojevi (prema financijskoj vrijednosti oko 40 % od svih uspora-

vala gorenja polimernih materijala). Danas se upotrebljava oko 75 vrsta bromiranih usporavala gorenja, od kojih su najvažniji polibromirani: difenili (PBDP) i difenoli, difenil-eteri (PBDE), ciklododekani, derivati ftalne kiseline, bisfenol A (TBBFA), bromirani fenilalil-eteri, bromirani polistiren, kao i monomeri na temelju bromiranih stirena, maleimida i dr.

Bromirani dodatci veoma su djelotvorni i u malim koncentracijama pa su dosad bili najvažniji i nezamjenjivi aditivi za smanjenje gorivosti većine polimernih materijala.

U posljednje vrijeme sve se više upozorava na inherentnu otrovnost, dugoročnu trajnost i bioakumulativnost bromiranih dodataka, a za aromatske polibromirane spojeve, posebice za bromirane bifeniletere, i nastajanje vrlo otrovnih dioksina pri temperaturama izgaranja. Međutim, zbog navedene toksičnosti njihova se uporaba sve više ograničava, a u nekim slučajevima i zabranjuje, posebice u zemljama Europske unije. Za razliku od bromiranih aromatskih spojeva, cikloalifatski, kao što su heksabromciklododekan (HBCD) i tetrabromvinil cikloheksan (TBVCH), izgaranjem ne stvaraju toksične dioksine i furanske spojeve i za sada nisu predmet rasprave o zabrani. Cikloalifatski bromirani spojevi najviše se upotrebljavaju za smanjenje gorivosti pjenećeg polistirena, a sve više i kao zamjena za zabranjeni PBDE.

Nedvojbeno je da pri gorenju organskih tvari, posebice kod urbanih i šumskih požara, nastaje velik broj vrlo toksičnih spojeva. Međutim, ako se zaustavi proces gorenja živa bića nisu ni izložena njihovoj utjecaju.

U protivnom postaje se žrtva bez obzira na vrstu gorivog materijala. Svojstva dodataka, polimernih usporavala gorenja da zaustave, odgode ili uspore proces zapaljenja i širenja plamena te ukupna štetnost požara važniji su od samog sastava njihovih otrovnih produkata razgradnje. Studije emisija štetnih tvari pri gorenju namještaja pokazale su da najveća opasnost za okoliš dolazi od nastajanja velikih koncentracija ugljikova monoksida i poliaromatskih ugljikovodika, koji se razvrstavaju u karcinogene spojeve, kao i od nastajanja otrovnih dioksina od kloriranih ili bromiranih usporavala gorenja. Razlika je samo u koncentracijama. Ljudski i materijalni gubitci, međutim, stalno se smanjuju u posljednjih 25 godina zahvaljujući sve većoj uporabi usporavala gorenja u većini industrijskih proizvoda, pogotovo električnim i elektroničkim uređajima i namještaju. Neki literaturni podatci navode da se uporabom bromiranih usporavala samo u posljednjih deset godina smanjio broj ljudskih gubitaka u požarima za oko 20 %. Budući da materijali koji sadržavaju usporavala gorenja izgaraju znatno sporije ili se nakon nekog vremena plamen potpuno ugasi, ukupan učin je manje stvaranje toksičnih i karcinogenih spojeva.

S obzirom na zabrinutost zbog utjecaja halogenih, posebice bromiranih spojeva na okoliš, sve ih se više nastoji zamijeniti tzv. nehalogeniranim usporavalima. Međutim, nastojanje da se vrlo djelotvorna usporavala zamijene ekološki prihvatljivijima, dovelo je do porasta broja požara i gubitaka. Zato se provode velika istraživanja, posebice u znanstvenim institucijama i velikim kemijskim

koncernima, na dobivanju i proizvodnji novih ekološki prihvatljivih usporavala gorenja organskih materijala, posebice sintetičkih polimera i drvenih izrađevina, koji će uz manje emisije toksičnih plinova biti toplinski postojani te biorazgradljivi i oporablivi.

Aditivi za polimere mogu se usporediti s lijekovima. Otrovi su, ali liječe. Sve ovisi o vrsti, koncentraciji i otrovnosti. Svaki ima i *životni ciklus*. Traju dok se ne pronađe djelotvorniji ili manje škodljiv. Zabrana uporabe DBDE-a u EU sigurno je ispravna i potrebna. Njihov *životni ciklus*, međutim, trajao je oko 30 godina. Bili su vrlo djelotvorni i najbolji. Spasili su mnogo ljudskih života i materijalnih dobara.

U zaključku se može navesti da ni naša zemlja ne može *pobjeći* od polimernih materijala, s tim što se trebaju, moraju i mogu poštovati zakonske i etičke norme ponašanja, posebice u zaštiti ljudi i okoliša, kako je to već postignuto i podložno stalnim unaprjeđenjima u industrijski razvijenom svijetu, primjerice zemljama Europske unije, što nam je, nadam se, bliska *sudbina*.

Također treba naglasiti da je među članovima *Društva za plastiku i gumu* vrlo velik broj specijaliziranih stručnjaka za pojedina područja plastike i gume, voljnih uvijek razmotriti i sudjelovati u raspravama o svim aspektima polimernih materijala.

Zvonimir JANOVIĆ

Autor (prof. dr. sc. Z. J.) je poznati znanstvenik i stručnjak u području polimernih materijala, a zapaženi su i njegovi radovi o polimerima smanjene gorivosti na temelju bromiranih monomera.

Završno natjecanje europskog projekta Parlament mladih

Europsko debatno natjecanje mladih o temi energija, zaštita klime i plastika pokrenulo je *Europsko udruženje proizvođača plastičnih materijala PlasticsEurope*. Organizator lokalnih natjecanja je njemačka tvrtka *CCN Communications Consulting Network GmbH*, kojoj se u Hrvatskoj pridružilo *Udruženje za plastiku i gumu Hrvatske gospodarske komore*. Hrvatski dio natjecanja održan je u zagrebačkoj *Staroj gradskoj vijećnici* 7. ožujka 2008. Nastup za govornicom *Europskoga parlamenta* u Bruxellesu 13. listopada 2008. izborilo je tada 12 srednjoškolaca i studenata: Iva Čorić, Iva Ivanković, Vedran Kojić i Nela Ševerdija (V. gimnazija), Stella Braje i Maja Pažan (VII. gimnazija), Vinko Drača i Juraj Mavračić (Prirodoslovna škola Vladimira Preloga), Nikša Pamuković (X. gimnazija), Ana Armano (XV. gimnazija), Mario Petanjek (XVIII. gimnazija) i Luka Bonačić (Pravni fakultet). Dio srednjoškolaca u međuvremenu je započeo akademsko obrazovanje, a neki su postali maturanti.

Zagrebački srednjoškolci i studenti našli su se u društvu mladih iz Londona, Pariza, Berlina, Milana, Stockholma, Varšave, Nantesa, Lyona i Ljubljane na završnome natjecanju europskoga projekta *Parlament mladih* o energiji, zaštiti klime i plastici, čiji je pokrovitelj bio predsjednik *Europskoga parlamenta* Hans-Gert Pöttering. Debatno je natjecanje otvorio potpredsjednik *PlasticsEurope* Martin Pugh poželjevši mladima što snažnije uključivanje u rješavanje općih problema današnjice. Martin Wessels, pomoćnik predsjednika

Europskoga parlamenta, naglasio je važnost rasprave o klimatskim promjenama i održivome razvoju.

Poticatelj rasprave za one koji su zastupali pozitivan doprinos plastike zaštiti klime i okoliša bio je futurolog i autor knjige *Svijet u 2030*. Ray Hammond, koji je naglasio kako plastika ima središnje mjesto u borbi protiv klimatskih promjena jer su gotovo sva tehnička rješenja u području proizvodnje energije iz obnovljivih izvora ovisna o plastici. Za negacijsku skupinu raspravu je otvorio David Grow, novinar *Guardiana*, koji je naglasio probleme u gospodarenju plastičnim otpadom i njegovoj uporabi.

Veza plastike, zaštite okoliša i održivoga razvoja bila je u središtu dvosatne debate. Obje suprotstavljene strane naglašavale su važnost plastike u području ambalaže, prometa, medicine ili telekomunikacija, ali i potrebu za obnovom ili uporabom uporabljenih proizvoda, koji su previše vrijedni, a da bi se samo bacili nakon uporabe.

Svi sudionici govorili su na svojim materinjim jezicima te je zasigurno bilo uzbudljivo čuti, uz francuski i njemački, i hrvatski jezik u jednoj od dvorana *Europskoga parlamenta*. Članica hrvatske ekipe Ana Armano (XV. gimnazija) osvojila je jednu od nagrada za najboljega govornika i plasirala se među deset najboljih. Prvo mjesto osvojio je Žan Žveplan iz Slovenije.

Gordana BARIĆ